УДК 541.11–541.128

АДСОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НАНОРАЗМЕРНОГО ВОЛОКНИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Г.Г. Савельев*, Т.А. Юрмазова* , А.И. Галанов*, С.В. Сизов*, Н.Б. Даниленко*, М.И. Лернер**, Ф. Тепер***, Л. Каледин***

*Томский Политехнический Университет
**ИФПМ ТНЦ СО РАН, г. Томск
***Компания Аргонайд, США
E-mail: savelievg@tomsknet.mail.ru

Изучена адсорбционная способность оксидно-гидроксидных образцов, полученных окислением водой наноразмерного электровзрывного алюминия. Показано, что образцы содержат нановолокна AlO(OH), и неволокнистые фазы других гидроксидов и оксидов. Измерены: удельная поверхность (400 м²/г); доля поверхности микро- и мезопор (около 90 %); величина pH изоионного состояния (7,7), что соответствует положительному потенциалу на поверхности; обменная ёмкость для H^+ и OH^- – одинаковая для обоих ионов (3,18 ммоль/г), что соответствует участию в обмене всей поверхности образца. Получены изотермы адсорбции и определена зависимость адсорбции от pH для ряда веществ, содержащих As^{3+}, As^{5+}, Cr^{6+}, Ni^{2+}. Показано, что As^{3+} адсорбируется в виде молекул соответствующей кислоты, As^{5+} – $H_2AsO_4^-$, хром-хромат и бихромат-ионов, никель – Ni^{2+}. Максимальная ёмкость по анионам оказалась близкой – около 0,12 мэкв/г, а для Ni^{2+} – 0,24 мэкв/г, что соответствует адсорбции ионов только на внешней поверхности и в макропорах образца.

Введение

Оксид алюминия находит широкое применение в качестве адсорбента, катализатора и носителя катализаторов [1–3]. В последнее время наметилось использование его и гидроксида алюминия для получения фильтров биологической очистки и тонкой очистки воды от ионов мышьяка и других загрязняющих веществ [4–6]. Перспективными в различных применениях являются образцы оксида алюминия волокнистого строения, состоящие из нитей толщиной в несколько нанометров, так как они имеют большую и сравнительно легкодоступную поверхность [7–12].

Активный оксид алюминия получают в основном термическим разложением гидроксида, который, в свою очередь, получают несколькими способами: кислотным и щелочным переосаждением глинозема, гидролизом алюминийорганических соединений, термическим диспергированием гиббсита и из металлического алюминия [2]. Наибольшее применение нашли первые три способа, так как они дают возможность управлять свойствами продукта. Однако следующие два «сухих» способа более привлекательны с технологической точки зрения и поэтому их совершенствование, в том числе получение и исследование свойств волокнистых образцов – актуальная задача.

В работе [7] предложен и осуществлён простой способ получения волокнистого гидроксида и оксида алюминия – взаимодействием электровзрывного нанопорошка алюминия с водой. В [4] сообщалось, что адсорбционная способность такого оксида по катионам тяжёлых металлов достигает нескольких десятков, а по нефтепродуктам – сотен мг/г. Это значительные сорб-ционные ёмкости, которые могут иметь практическое значение в процессах очистки питьевых и сточных вод.

Настоящая работа посвящена количественному определению и интерпретации адсорбционных характеристик, а также исследованию некоторых физических и физико-химических свойств этих новых адсорбентов.

Экспериментальные результаты

Порошок алюминия получали по методике, описанной в [13] электровзрывом проволочки в атмосфере аргона. После пассивации воздухом он содержал около 90 % металлического алюминия, остальное – оксид алюминия и адсорбированные газы (3…6 %).

Исследованные в настоящей работе порошки взяли из партии, которую получали без специального регулирования температуры: температура в ходе реакции образования гидроксида поднималась до 20…80 °С за счёт саморазогрева. В полученном таким образом образце содержание $Al(OH)_3$ составляет около 60 % мас. Далее образец прокаливали при 400 °С в течение 2-х ч. По

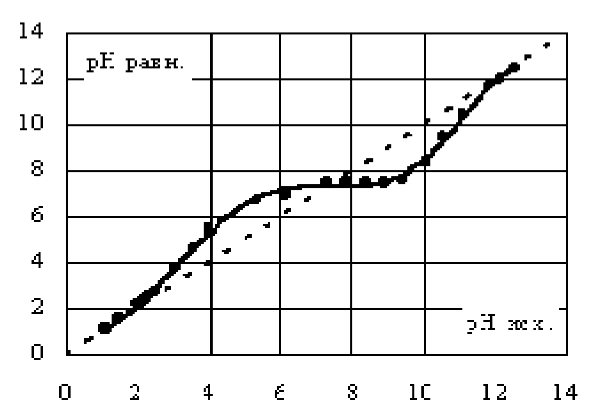


Рис. 1. Зависимость между равновесной и исходной pH при взаимодействии HCl и NaOH с суспензией Al_2O_3 в воде

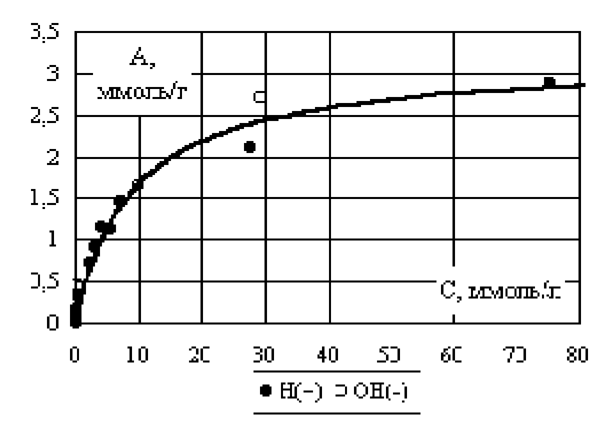
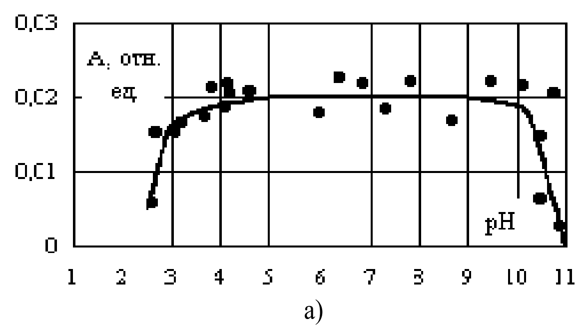
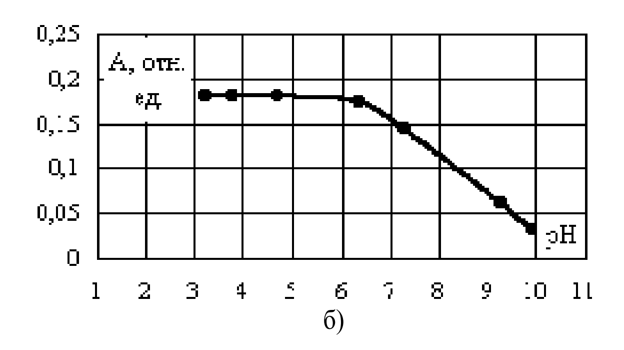


Рис. 2. Изотерма адсорбции или обмена гидроксид-ионов на волокнистом оксиде алюминия. Точки – эксперимент, линия соответствует уравнению Ленгмюра, наиболее близкому к экспериментальным точкам



а)



б)

Рис. 3. Зависимость адсорбции а) As^{3+}, б) As^{5+} от pH раствора

данным рентгенофазового анализа в прокаленном образце содержится до 60 % (мас.) AlOOH, до 20 % мас. γ-Al_2O_3, остальное – байерит и α-Al_2O_3.

Удельную поверхность полученного порошка определяли методом термодесорбции аргона. Взятый для исследований порошок сразу после получения имел удельную поверхность 400 $м^2$/г. При длительном хранении порошка на воздухе при комнатной температуре его поверхность, измеренная без предварительной прокалки, постепенно уменьшается почти до 200 $м^2$/г. Опытами было показано, что после прогрева при 400 °C в течение 2 ч удельная поверхность порошка увеличилась от 215 до 385 $м^2$/г. После этого образец гидратировали в парах воды, что привело к уменьшению измеряемой методом термодесорбции удельной поверхности до 275 $м^2$/г.

Была исследована адсорбция H^+ и OH^- на оксиде алюминия УДП. Для этого готовили растворы HCl и NaOH различных концентраций и их pH измеряли с помощью иономера И-160, точность определения pH±0,02. Далее навески Al_2O_3 по 50 мг помещали в порции растворов 100 мл имеющие различные значения pH. После выдержки с перемешиванием в течение 1 ч декантировали, фильтровали и снова измеряли pH. Каждая точка получена как среднее значение из 3-х измерений. Первичные результаты представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что кривая имеет характерную S-образную форму. Отклонение от прямой обусловлено обменом или адсорбцией из раствора H^+ и OH^-. Эти данные использованы для построения изотерм адсорбции ионов H^+ и OH^-, которые приведены на рис. 2. Максимальное поглощение или обмен имеет место при pH = 1 и 13 для H^+ и OH^-, соответственно, и в обоих случаях оно около 2,8 ммоль/г, а изоионная точка лежит при pH = 7,7. Следует заметить, что при значениях pH больших 13 и меньших 1 происходит растворение оксида алюминия (показано анализом растворов на Al^{3+}), так что предельные значения ёмкости (E_∞) могут быть больше найденной величины максимального поглощения (A_∞).

Было исследовано поглощение As^{3+} и As^{5+} адсорбентом в зависимости от pH. Растворы As^{3+} готовили из стандартов для анализа (ГСО 7264-96), а As^{5+} – из соли дигидроарсената натрия. Концентрацию As^{3+} определяли методом вольтамперометрии, а As^{5+} – фотометрически в виде мышьяковомолибденовой сини и с помощью тест-системы QUICK (As). Для исследования брали растворы с концентрациями 0,05…0,4 мг/л, при загрузке адсорбента от 0,25 до 10 г/л. После адсорбции в течение 1 ч измеряли равновесную концентрацию раствора, а затем вычисляли величину сорбции – A, мг мышьяка на грамм адсорбента. В отдельных опытах было показано, что количество адсорбированного вещества остаётся неизменным и после 24 ч адсорбции, то есть равновесие устанавливается быстро, что согласуется с данными [10]. На рис. 3 показана зависимость поглощения As^{3+} и As^{5+} от pH.

Видно, что величина адсорбции As^{3+} не зависит от pH в диапазоне от 4 до 10, а в случае As^{5+} – быс-

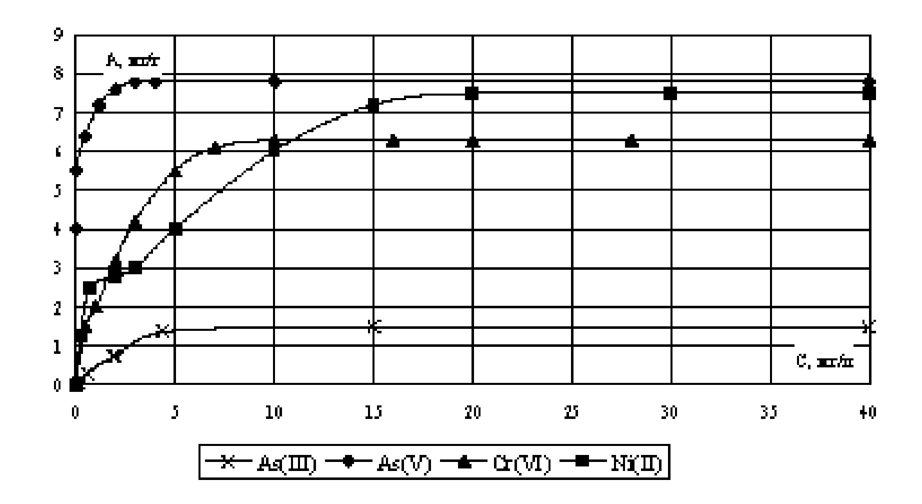
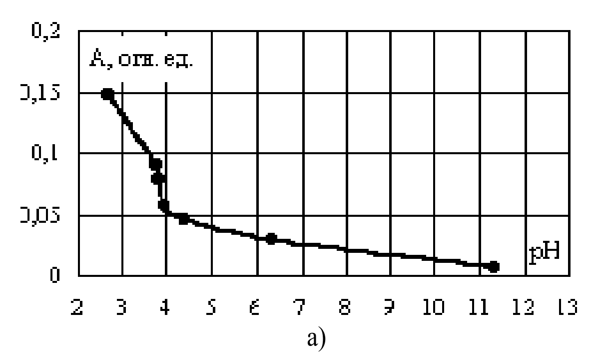


Рис. 4. Изотермы адсорбции As^{3+}, As^{5+}, Cr^{6+}, Ni^{2+} на волокнистом оксиде алюминия



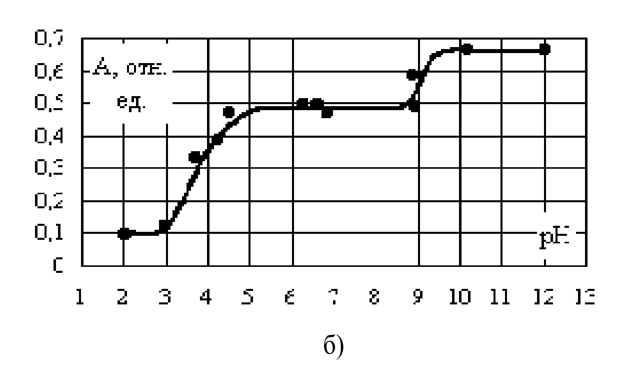


Рис. 5. Зависимость сорбции а) Cr^{6+}, б) Ni^{2+} на Al_2O_3 от pH

тро уменьшается при pH > 6. На рис. 4 приведены изотермы адсорбции As^{3+} и As^{5+}. Видно, что максимальная величина адсорбции по As^{5+} составляет 8,2 мг/г, то есть 0,11 ммоль/г. Это более, чем в пять раз больше, чем по As^{3+}.

Проведены также эксперименты по адсорбции Cr^{6+} на исследуемом адсорбенте – рис. 4, 5. Исходные растворы готовили с использованием солей – хромата и бихромата калия. Концентрации измеряли фотометрически с дифенилкарбазидом. Проведены также опыты по влиянию температуры и ультразвуковой обработки (125 Вт, 35 кГц) на адсорбцию Cr^{6+}: нагревание до 80 °С и воздействие ультразвуком в течение 1 ч по отдельности и вместе не увеличило максимальную адсорбционную ёмкость оксида алюминия.

Из приведённых данных видно, что зависимости адсорбции от pH для As^{5+} и Cr^{6+} аналогичны: наблюдается рост величины адсорбции с уменьшением pH и максимальная величина адсорбции составляет около 0,115 ммоль/г.

Для определения вида изотермы адсорбции никеля использовали растворы его хлорида. Сорбцию проводили из объёма 40 мл на навесках оксида 50 мг. Концентрацию Ni^{2+} в растворах определяли фотометрически с диметилглиоксимом. На рис. 5 приведена зависимость величины адсорбции Ni^{2+} от pH. Видно, что величина адсорбции растёт не равномерно с увеличением pH. На рис. 4 приведена изотерма сорбции Ni^{2+} при pH = 10,0. Видно, что максимальная величина адсорбции достигает 7,5 мг/г, то есть 0,127 ммоль/г. Как и на зависимости от pH виден ступенчатый характер адсорбции.

Для изменения кислотно-основных свойств и очистки поверхности от возможных примесей проводилась обработка оксида алюминия водными растворами HCl или KOH при pH от 4 до 12. Для этого помещали 10 г порошка в 500 мл раствора, выдерживали 45 мин, декантировали, фильтровали на плотном бумажном фильтре и прокаливали в печи при 400 °С в течение 2-х ч. Сорбция проводилась в статическом режиме при исходном pH раствора равном 7,0.

Этими опытами показано, что кислотно-щелочная обработка заметно изменяет адсорбционную способность волокнистого Al_2O_3: при увеличении pH она уменьшается по отношению к As^{5+} и повышается – по отношению к Ni^{2+}. Однако максимальные значения сорбции не превышают полученных, при изменении pH раствора.

Обсуждение результатов

Для кристаллических модификаций – байерита и бемита – высокие величины удельной поверхности после прокалки тесно связаны с большим увеличением пористости образца [1]. В то же время после прокалки псевдобемита удельная поверхность лишь уменьшается (от ~600 до ~400 м²/г) за счёт усадки образца; микропоры при этом не образуются.

Электронно-микроскопические исследования и рентгенофазовый анализ показали [4, 5, 7], что при взаимодействии электровзрывного порошка – алюминия с водой образуется смесь гидроксида волокнистого строения, предположительно псевдобемит (AlOOH), с другими модификациями – в основном с байеритом ($Al(OH)_3$). При прокалке до 400 °С, как видно из результатов рентгенофазового анализа [4], увеличивается содержание AlOOH и γ-Al_2O_3. При этом удельная поверхность, измеряемая методом термодесорбции аргона растёт от 200 до 400 и более м²/г. Этот рост, вероятно, происходит за счет превращения байерита в микропористый η-Al_2O_3. Таким образом, только меньшая часть поверхности образца образована внешней поверхностью волокон и макропорами.

При хранении на воздухе микропоры полученного образца постепенно заполняются водой, из-за этого при измерении удельной поверхности методом термодесорбции проникновение Ar в них сильно затруднено. Из наших данных по измерению удельной поверхности свежих, длительно хранившихся и вновь прокалённых, а так же специально гидратированных в парах воды образцов, следует, что объём микропор соответствует 75 % всей поверхности образца, остальное – мезо- и макропоры. При этом доступность мезопор к адсорбции в них ионов также ограничена вследствие конденсации, более прочного связывания и меньшей подвижности в них молекул воды. Легко доступными для адсорбции-десорбции любых веществ являются лишь внешняя поверхность и стенки макропор. В других случаях доступность зависит от природы адсорбата и механизма его диффузии в поры.

Как видно из рис. 2, адсорбция H^+ и OH^- описывается выпуклыми изотермами, подчиняющимися уравнению Ленгмюра:

Таблица 1. Адсорбция на волокнистом оксиде алюминия

Адсорбат	Адсорбируемые частицы	A_{max}, ммоль/г	Доля занятых поверхностных центров
H^+	H^+	3,18	0,38
OH^-	OH^-	3,18	0,38
As^{3+}	H_3AsO_3	0,02	0,0024
As^{5+}	$H_2AsO_4^-$	0,11	0,013
Cr^{6+}	Cr_2O^{2-} $Cr_2O_7^{2-}$	0,11	0,013
Ni^{2+}	Ni^{2+} $NiOH^+$	0,127	0,030

$$A = \frac{A_\infty KC}{1+KC} = \frac{3,18\cdot 0,11\cdot C}{1+0,11\cdot C},$$

где A_∞ = 3,18 мг/г, – максимальная адсорбционная емкость для H^+ и OH^-, C – равновесная концентрация, мг/л.

Максимальное значение поглощения или обмена для обоих случаев, найденные экспериментально, – 2,8 ммоль/г, что при удельной поверхности 400 м^2/г составляет $4,2\cdot10^{18}$ молекул/м^2. Эта величина близка, но всё же в 3 раза меньше, чем количество групп OH^- на гидратированной поверхности оксида алюминия – $1,2\cdot10^{19}$ молекул/м^2 или 8,4 ммоль/г [1]. В связи с этим нужно отметить, что максимальная адсорбция вероятно не достигается из за растворения адсорбента, а экстраполированные по уравнению Ленгмюра значения поглощения H^+ и OH^- составляют 3,18 ммоль/г, что ещё ближе к значениям для монослоя. Кроме того, если адсорбция H^+ и OH^- происходит на OH^- группах разной локализации, то вычисляемое количество центров адсорбции каждого сорта почти сравнивается с найденным экспериментально числом адсорбируемых ионов. Таким образом, можно констатировать, что эти ионы практически полностью покрывают поверхность при адсорбции, в том числе и в микропорах. Так как в условиях эксперимента поры заполнены водой, то быстрая адсорбция в них ионов H^+ и OH^- может быть связана с эстафетным механизмом диффузии этих ионов по гидратированным стенкам пор и по воде в объёме пор. Так как диффузия осуществляется перескоками протона, то проблемы пространственных затруднений для проникновения ионов в поры в этом случае не существует.

С учетом констант диссоциации полученные данные по адсорбции всех исследованных веществ сведены в табл. 1.

Видно, что низкая эффективность адсорбента по As^{3+} связана с неионной формой адсорбции в виде H_3AsO_3 (pK_1 = 9,2), и видимо обусловлена водородными связями.

Максимальная емкость по анионам $H_2AsO_4^-$ и $Cr_2O_7^{2-}$ (в пересчете на моль As^{5+} и Cr^{6+}, соответственно), как и следовало ожидать, одинаковы и достигаются при низких pH. В тоже время эквивалентная емкость по Ni^{2+} достигается при высоких pH и в 2,4 раза больше, чем по анионам. Эти данные свидетельствуют об ионообменном механизме адсорбции.

Сравнительно небольшие величины максимальной емкости по катионам и анионам можно объяснить тем, что в адсорбции ионов участвуют не все поверхностные кислотные и основные центры. Так же как при адсорбции аргона на гидратированном оксиде алюминия адсорбция ионов может происходить достаточно быстро только на внешней поверхности и в макропорах. Проникновение ионов в микро- и, возможно, в мезопоры сильно затруднено, этому соответствуют результаты опытов по влиянию температуры и ультразвуковой обработки на адсорбцию.

Второе возможное объяснение состоит в том, что адсорбция ионов происходит на примесных центрах поверхности оксида. Однако, попытка «очистить» поверхность действием кислоты или щёлочи показала, что максимальные значения сорбционной ёмкости, полученные на таких образцах, почти не отличаются от полученных при изменении pH раствора, что говорит в пользу первого предположения.

Таким образом, совокупность полученных данных и их сравнение с имеющимися в литературе показали, что несмотря на волокнистое строение, оксидно-гидроксидные адсорбенты, полученные из электровзрывных нанопорошков алюминия, имеют микропористую структуру, которая даёт до трёх четвертей общей поверхности, ещё около 20 % поверхности видимо приходится на мезопоры. Это ограничивает поверхность, доступную для обмена обычных ионов, до значений порядка 5…10 %.

При обсуждении природы центров адсорбции нужно иметь в виду, что экспериментально определяемое количество адсорбируемых ионов H^+ и OH^- в расчёте на единицу поверхности одинаково. Это говорит о том, что это одни и те же центры или они различны, но одинаковы количества этих центров. Строение поверхности гидратированного γ-Al_2O_3 можно представить [1–3] состоящим из структурных единиц AlO(OH) – схема А.

А

```
 OH     OH    OH
 |      |     |
–Al – O–Al – O–Al –
```

Б

```
OH  H  OH  H  OH
|   |  |   |  |
–Al – O–Al – O–Al –
```

OH^--группы могут диссоциировать как по кислотному,

так и по основному типу:

$$H^+ + AlO_2^- \leftrightarrows AlO(OH) \leftrightarrows AlO^+ + OH^-.$$

Так как изоионная точка лежит при pH = 7,7, то при pH раствора ниже этого значения диссоциация идёт по основному типу (вправо), а при более высоких значениях – по кислотному. Поэтому, при обычных для воды pH от 6 до 7 заряд поверхности волокнистого оксида алюминия положителен, что соответствует экспериментальным данным [5], а обмен H^+ на катионы и OH^- на анионы лучше происходит в щелочной и кислой средах, соответственно.

Во втором варианте модели поверхности (схема Б) предполагаем, что гидратация поверхности в растворе идёт дальше, так что все поверхностные атомы кислорода находятся в виде OH^--групп, причём половина их образуют мостики между атомами алюминия. Такое предположение оправдано также тем, что образец прокаливался при сравнительно низкой температуре, он содержит значительное количество AlO(OH) и сильно гидратирован, так как находится в водном растворе. Диссоциация мостиковых и концевых групп существенно отличается: мостиковые группы более склонны к диссоциации по кислотному типу, чем концевые, и не могут диссоциировать в виде OH^--групп (т.к. для этого нужно разорвать 2 химических связи), а концевые группы легче диссоциируют в виде ионов H^+, но могут отрываться и в виде OH^-. Тип диссоциации концевых групп зависит от природы адсорбата: анионы и сильно поляризующие катионы способствуют десорбции OH^--групп, а катионы и легко поляризуемые анионы – H^+. Тогда адсорбция катионов может происходить на обоих типах центров, а анионов – только на центрах, соответствующих концевым группам. Вдвое большая эквивалентная ёмкость по никелю означает, что его адсорбция осуществляется на центрах обоего типа. Этому соответствует отличающаяся от анионов ступенчатая адсорбция ионов Ni^{2+}: с начала происходит адсорбция на центрах основного типа, а затем – на кислотных. Для анионов существует возможность адсорбироваться только на местах десорбции концевых OH^--групп.

Выводы

1. Показано, что волокнистый адсорбент, полученный взаимодействием электровзрывного порошка алюминия и воды с последующей сушкой и прогревом на воздухе при 400 °С имеет микропористое строение, так что большая часть (более 90 %) поверхности образована порами, которые после заполнения водой становятся недоступными для адсорбции атомов и ионов, не содержащих гидратированный протон.

2. Получены изотермы адсорбции ионов H^+ и OH^-; показано, что эти ионы свободно проникают во все поры, что приводит к образованию монослоя этих ионов на всей поверхности адсорбента. Высказано предположение, что этот процесс обусловлен эстафетной передачей протона.

[illegible] что адсорбция анионов $H_2AsO_4^-$, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$ и катиона Ni^{2+} происходит по ионообменному механизму и только на внешней поверхности адсорбента, то есть микро- и мезопоры для этих ионов не доступны.

4. Показано, что максимальная эквивалентная ёмкость адсорбента по катиону Ni^{2+} в два раза больше, чем по H^+ и анионам; это связывается со способностью концевых OH^--групп диссоциировать как по основному, так и по кислотному типу, в то время как мостиковые группы диссоциируют только по кислотному типу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б.Г. Линсен. – М.: Мир, 1973. – 654 с.
2. Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. – М.: Химия, 1987. – 224 с.
3. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
4. Иванов В.Г., Волкова Г.И. и др. Получение оксидно-гидроксидных адсорбентов прямым взаимодействием ультрадисперсного алюминия с водой // Физикохимия ультрадисперсных систем: Труды IV Всеросс. конф. – Москва, 1999. – С. 242–245.
5. Tepper F., Lerner M., Ginley D. Nanosized Alumina Fibers // Bulletin American Ceramic Society. – 2001. – V. 80. – № 6. – P. 57–60.
6. Ahmed F., Jalil M.A. The Effectiveness of Activated Alumina in Removing Arsenic from Groundwater, Final Report of UNICEF-DPHE-BUET Research Project, Bangladesh University of Engineering and Technology, Dhaka-1000, Bangladesh, 1999. – 50 p.
7. Ляшко А.П., Медвинский А.А., Савельев Г.Г., Ильин А.П., Яворовский Н.А. Особенности взаимодействия субмикронных порошков алюминия с жидкой водой: макрокинетика, продукты, проявление саморазогрева // Кинетика и катализ. – 1990. – Т. 31. – № 4. – С. 967–972.
8. Ламберов А.А., Левин О.В., Егорова С.Р., Евстягин Д.А., Аптикашева А.Г. Влияние условий осаждения и стабилизации на текстурные свойства гидроксидов алюминия // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – № 1. – С. 50–56.
9. Zhong Qing Yu, You Wei Du. Preparation of nanometer-sized alumina whiskers // J. Materials Research. – 1998. – V. 13. – № 11. – P. 3017–3018.
10. Patent 2915475 USA. Cl. 252–313. Fibrous alumina monogidrate and its production / J. Bugosh, W. Del., assignor to E.I. Du Pont de Nemours and Company, W. Del., a corporation of Delaware. Dec. 1. 1959.
11. Patent 3031417 USA. Cl. 252–313. Preparation of fibrous alumina monohydrate and aquasols thereof / E.W. Bruce, W. Del., assignor to E.I. Du Pont de Nemours and Company, W. Del., a corporation of Delaware. Apr. 24. 1962.
12. Patent 3031418 USA. Cl. 252–313. Chemically modified alumina monohydrate, dispersions thereof and processes for their preparation / J. Bugosh, W. Del., assignor to E.I. Du Pont de Nemours and Company, W. Del., a corporation of Delaware. Apr. 24. 1962.
13. Лернер М.И., Давыдович В.И. Образование высокодисперсной фазы при электрическом взрыве проводников // Получение, свойства и применение энергонасыщенных

ультрадисперсных порошков металлов и их соединений: Сб. тезисов докл. Росс. конф. – Томск, 1993. – С. 23–34.

УДК 666.642.3